

Список литературы

1. Коренман И. М. Экстракция органических веществ.— Горький, 1973.— С. 98.
2. Коренман Я. И. Экстракция фенолов.— Горький, 1973.— С. 96.
3. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ.— М., 1977.— С. 200.
4. Фролов Ю. Г., Сергневский В. В. // Радиохимия.—1971.— Т. 13.— № 4.— С. 530.
5. Koppel I. A., Palm V. A. // Advances in Linear Free Energy Relationships.— Ed. Plenum — Press.— 1972.— P. 203.
6. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н., Фильц Д. И. // Реакц. способ. орг. соедин.— 1979.— Т. 16.— № 2.— С. 261.
7. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соедин.—1978.— Т. 15.— № 4.— С. 547.
8. Макитра Р. Г. // ЖФХ.—1983.— Т. 57.— № 10.— С. 2579.
9. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem Rev.—1971.— V. 71.— P. 525.
10. Старобинец Г. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1980.— № 1.— С. 124.
11. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Лещев С. М., Фурс С. Ф. // Докл. АН БССР.—1983.— Т. 27.— № 11.— С. 1009.
12. Swain C. G., Swain M. S., Pavell A. L., Alunni S. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 3.— P. 502.
13. Krygowski T. M., Milczarek E., Wrona P. K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.—1980.— Part 2.— № 11.— P. 1563.
14. Терентьев В. А. // ЖФХ.—1972.— Т. 46.— № 8.— С. 1918.
15. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соедин.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 121.
16. Kamlet M. J., Abbond J. L. M., Taft R. W. // Progress in Physical Organic Chem.—1981.— V. 13.— P. 485.
17. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М., 1971.— С. 224.
18. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соедин.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 139.
19. Bekarek V. // Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur Chem.—1982.— V. 73.— № 21.— P. 45.
20. Claessens M., Palombini L., Stien M. L., Reisse J. // Naw. j. chim.—1982.— V. 6.— № 11.— P. 595.
21. Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1974.— № 5.— С. 26.
22. Kamlet M. J., Ruth D., Taft R. W., Abraham M. H. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 22.— P. 6741.
23. Taft R. W., Pienta N. J., Kamlet M. J., Arnett E. M. // J. Org. Chem.—1981.— V. 46.— № 2.— P. 661.
24. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соедин.—1979.— Т. 16.— № 1.— С. 103.
25. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л., 1977.— С. 360.

УДК 541.183:661.183.2

Т. Г. ИВАНОВА, Н. В. ГУЛЬКО, И. П. ЛЮБЛИНЕР,
Г. А. ЛАЗЕРКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Угольные волокнистые материалы (УВМ) по своим физико-химическим свойствам обладают существенными преимуществами по сравнению с синтетическими смолами и гранулированными углями при использовании их для поглощения вредных газов и паров [1—5]. Так, высокая химическая, термическая и радиационная стойкость УВМ дает возможность применять сорбенты на их основе в более жестких режимах эксплуатации. Развитая поверхность материала, сочетающаяся с малым диаметром волокна (порядка 6—10 мкм), обеспечивает хорошие кинетические параметры сорбции и одновременно высокую проницаемость УВМ для газовых потоков. Кроме того, волокнистая форма позволяет создавать сорбенты в различной текстильной форме (ткани, лента, тесьма и др.).

Несмотря на столь очевидные преимущества сорбенты на основе УВМ не нашли еще широкого применения из-за их высокой стоимости. Снижение стоимости может быть достигнуто, в частности, благодаря использованию более дешевого сырья при получении УВМ и увеличению их выхода, а также в результате снижения энергетических затрат при получении сорбентов на основе УВМ.

Целью данной работы явилось изучение условий получения УВМ на основе отходов производства и исследование сорбционных свойств полученных УВМ по отношению к аммиаку и аминам, наиболее распространенным загрязнителям атмосферы.

Исходным волокнистым сырьем для получения УВМ служил нетканый иглопробивной материал из отходов вязкого производства Могилевского ЗИВ имени В. В. Куйбышева, стоимость которого в пять раз ниже стоимости сортовых материалов. Перед карбонизацией этого материала осуществляли его пропитку водными растворами, приготовленными из возгонов отходов плавов Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината. В возгонах содержится до 50 % хлорида алюминия и железа (остальное — хлориды калия, натрия, магния, кадмия и др.). Пропитку осуществляли из растворов, содержащих 30 г/л плава, при pH 3 и модуле ванны 1:10 в течение 24 ч. Карбонизация пропитанного материала проводилась в инертной среде при скорости нагревания 1,5 град/мин до конечной температуры 1173 К.

Наличие хлоридов металлов в составе целлюлозного материала повышает выход УВМ и позволяет улучшить физико-механические характеристики последних. Так, если выход УВМ при карбонизации в отсутствие плавов составляет 18 % массы исходного материала, то в их присутствии — 31,5 %. Прочность УВМ при разрыве также возрастает на 70 % и достигает 515 МПа.

Для придания УВМ сорбционной активности по отношению к газам основного характера их подвергали модифицированию тремя способами: 1) парогазовому активированию; 2) введению неорганических солей; 3) окислительной обработке.

Активирование угольного материала проводили при 1073 К; активирующий агент — перегретый водяной пар при удельном расходе 200 г/ч на 10 г угольного материала. Требуемую степень обгара достигали варьированием продолжительности активирования.

Для карбонизированных и активированных образцов определяли величину удельной поверхности из данных по сорбции азота при 77 К по методике [6]. Размер пор оценивали по данным малоуглового рентгеновского рассеяния на основании метода Гинье [7], общий объем пор — пикнометрическим методом [8].

Характеристика исследуемых угольных волокнистых материалов

Степень обгара, мас. %	Не содержащие компонентов отходов плавов			Включающие компоненты отходов плавов		
	Продолжительность активирования, мин	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Продолжительность активирования, мин	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г
0	—	0,5	0,008	—	23	0,100
22	60	1011	0,229	30	813	0,420
42	120	381	0,439	60	928	0,833

Из приведенных в таблице данных видно, что введение в целлюлозу отходов плавов обуславливает увеличение удельной поверхности получаемых УВМ (от 0,5 до 23 м²/г), а также пористости (от 0,008 до 0,100 см³/г), причем развиваются в основном супермикро- и мезопори-

ность. Благодаря этому облегчается поступление водяного пара при взаимодействии его с УВМ в процессе активирования и, таким образом, наличие компонентов отходов плавов в составе УВМ обеспечивает вдвое меньшую продолжительность активирования для достижения одинаковой степени обгара.

При глубоком активировании (обгар $> 40\%$) УВМ в отсутствие компонентов отходов плавов наряду с увеличением суммарной пористости происходит сокращение удельной поверхности. Это в соответствии с [1] обусловлено укрупнением пор, развитием в результате смыкания мезопор макропористости.

При активировании образцов, включающих компоненты отходов плавов, развивается преимущественно мезопористая система с порами 4—37 нм и наблюдается увеличение удельной поверхности с ростом степени обгара. Последнее благоприятствует дальнейшему увеличению сорбционной активности материалов. С ростом объема супермикро- и мезопор интенсифицируются процессы диспергирования и закрепления на поверхности реагентов (например, солей-комплексобразователей), придающих поверхности хемосорбционные свойства, а также процессы окисления. Так, при окислении расплавом кристаллогидрата нитрата алюминия в течение 2 ч материала с обгаром 42 мас.%, не содержащего отходов плавов, достигается катионообменная емкость 1,9 ммоль/г, тогда как для образцов с тем же обгаром, но содержащим плавы, — 4,1 ммоль/г.

Таким образом, можно полагать, что сорбенты, получаемые на основе активированных УВМ, содержащих компоненты отходов плавов (АУВМ), должны обладать сорбционной активностью к газам основного характера.

Изучение кинетики поглощения аммиака АУВМ показало, что сорбционная емкость увеличивается в результате активирования (рис. 1). Так, при давлении 60 гПа и температуре 293 К АУВМ со степенями об-

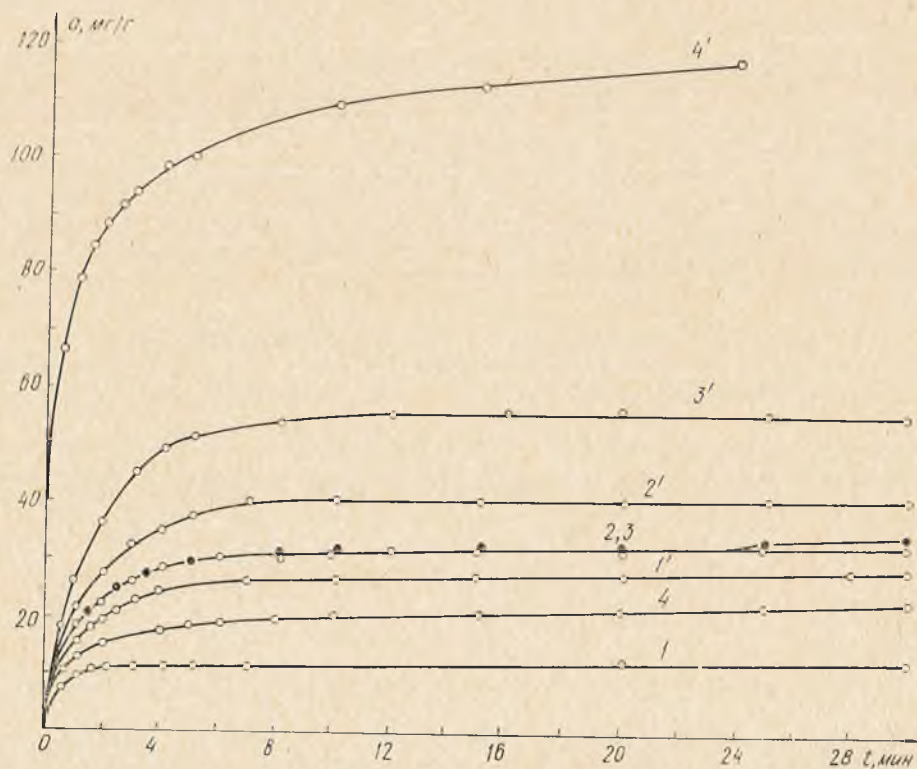


Рис. 1. Поглощение NH_3 УВМ без добавки и с добавкой CuCl_2 (1,1') с обгаром, мас. %: 25,6 (2,2'), 36,0 (3,3'), 56,0 (4,4')

гара 25,6 и 36,0 мас. % поглощают почти в 2,5 раза больше аммиака, чем неактивированные материалы. Однако с увеличением степени обгара выше 40 мас. % сорбционная активность по аммиаку уменьшается. Это обусловлено тем, что по мере увеличения степени обгара уменьшается объем микропор с критическим размером 0,5—0,6 нм, которые, как показано нами в [9], участвуют в процессе физической адсорбции аммиака.

Материалы с высокой степенью обгара, а следовательно, с большим объемом сорбционного пространства являются эффективными при их модифицировании неорганическими комплексообразователями.

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения аммиака образцами АУВМ с добавкой хлорида меди (II), введенного путем обработки АУВМ 30 %-ным водным раствором CuCl_2 . Емкость полученных хемосорбентов значительно увеличивается с ростом степени обгара. Если исходные образцы в условиях опыта поглощают 29 мг/г аммиака, то содержащие CuCl_2 АУВМ с обгарами 25,6, 36,0 и 56,0 мас. % — 42, 60 и 134 мг/г соответственно.

Об увеличении сорбционной активности модифицированных хлоридом меди АУВМ свидетельствуют и изотермы поглощения аммиака, снятые при 293 К в интервале давлений 0—530 гПа (рис. 2). Кривая поглощения для образца АУВМ с обгаром 56 мас. % идет выше изотермы, характерной для образца с обгаром 13,4 мас. % во всей области изучаемых давлений.

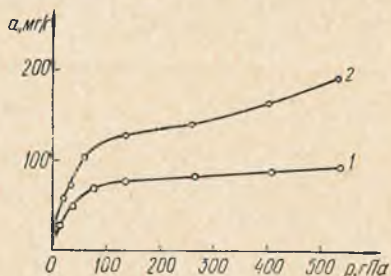


Рис. 2. Изотермы сорбции NH_3 АУВМ с обгаром 13,4 (1) и 56,0 мас. % (2)

Были исследованы также сорбционные свойства волокнистых угольных ионитов (ВУИ), полученных при окислении АУВМ (обгар 25,2 мас. %) по методике [10]. На рис. 3 представлена кинетика сорбции на ВУИ с обменной емкостью 2,4 ммоль/г при 60 гПа и 293 К. Сравнение изотерм показывает, что емкость к сорбатам, выраженная в количестве миллимолей на 1 г сорбента, уменьшается в ряду: $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$. В условиях опыта ВУИ поглощают 110 мг/г аммиака, 125 мг/г метиламина и 90 мг/г диметиламина. В случае поглощения NH_3 и CH_3NH_2 величина сорбции превышает значение обменной емкости. Это указывает на то, что исследуемые сорбенты обладают не только ионообменной, но и адсорбционной способностью. Последнее

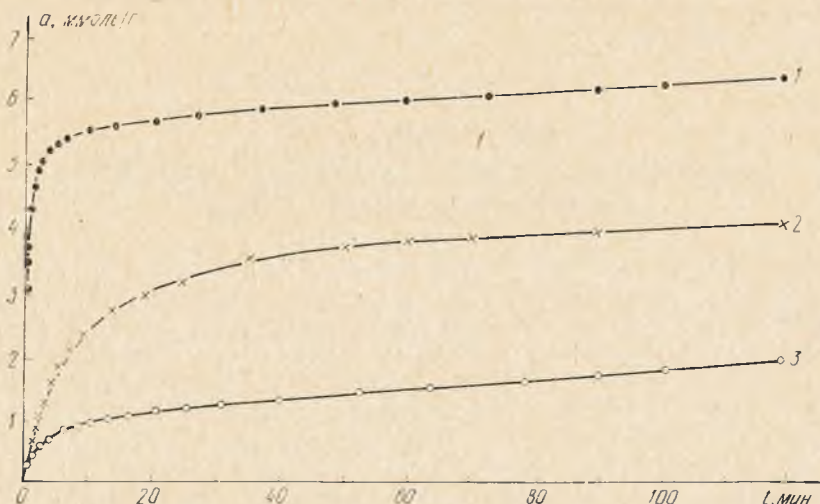


Рис. 3. Поглощение NH_3 (1), CH_3NH_2 (2), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (3) волокнистым угольным ионитом

обусловлено развитой системой пор угольных ионитов, что повышает эффективность их использования при поглощении газов.

Следует отметить, что скорость сорбции аммиака рассмотренными УВМ высокая: около 90 % всего сорбированного аммиака поглощается в течение первых 5—10 мин, что обязано волокнистой природе сорбентов (см. рис. 1 и 3). Установлено также, что исследуемые угольные сорбенты могут многократно использоваться для поглощения аммиака и аминов. В случае активированных УВМ наблюдается воспроизводимость циклов сорбции — десорбции, в случае АУВМ с добавками CuCl_2 и ВУИ происходит уменьшение емкости после нескольких начальных циклов (на 30—40 %), затем сорбционная емкость стабилизируется.

Таким образом, на основе отходов вязкозного и титано-магниевого производства могут быть созданы сравнительно дешевые волокнистые сорбенты аммиака и аминов с высокими кинетическими параметрами поглощения, достаточной емкостью; эти сорбенты могут регенерироваться и повторно использоваться.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы.— Минск, 1982.
2. Фридман Л. И., Перлин В. А., Тарасова В. В. Получение, свойства и применение угольных волокнистых адсорбентов.— М., 1981.
3. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве.— Минск, 1976.
4. Фридман Л. И., Морозова А. А., Перлин В. А. и др. // Хим. волокна.—1977.—№ 1.—С. 11.
5. Aroons G. N., Macnaair R. N. // Textile Res. J.—1972.—V. 42.—№ 1.—Р. 60.
6. Самойлов В. М., Рябов А. Н. // Кинетика и катализ.—1978.—Т. 19.—№ 1.—С. 250.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика.— М., 1961.
8. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний.— Л., 1972.
9. Брунько Т. Г., Ермоленко И. Н., Лазерко Г. А. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук.—1979.—№ 6.—С. 45.
10. Ермоленко И. Н., Гулько Н. В., Люблинер И. П. и др.— А. с. 715457 (СССР).— БИ.—1980.—№ 6.

УДК 547.459+541.44.49

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО

ВОССТАНОВЛЕНИЕ транс-3-АЛКИЛ(АРИЛ)-2-АЛКАНОИЛОКСИРАНОВ АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

Ранее [1] нами изучено стереоселективное восстановление карбонильной группы в транс-3-алкил(фенил)-2-алканойлоксиранах посредством алюмогидрида лития до эритро- α -эпоксиспиртов. В работе [2] показано, что при восстановлении простейших 2-ацетил- и 2-бензойлоксиранов алюмогидридом лития в условиях избытка последнего образуются α - и β -диолы, преимущественное образование одной из форм которых определяется степенью замещения у углеродных атомов оксиранового цикла.

С целью получения новых данных о влиянии характера замещения оксиранового цикла на направление процесса восстановления в настоящей работе нами изучено восстановление 3-алкил(арил)-2-алканойлоксиранов (I—IX) алюмогидридом лития в диэтиловом эфире действием 0,5 моля алюмогидрида лития на 1 моль ацилоксирана: